

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-8274

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/363		9545-4M		
C 3 0 B 25/16				
H 0 1 L 21/203	M	9545-4M		
29/06				
H 0 1 S 3/18				

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

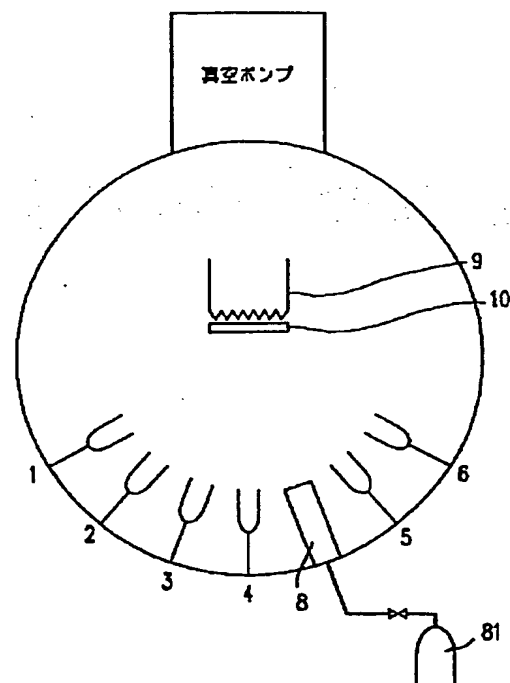
(21) 出願番号	特願平6-317244	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成6年(1994)12月20日	(72) 発明者	大川 和宏 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-330919	(72) 発明者	三露 常男 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)12月27日	(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平6-78329		
(32) 優先日	平6(1994)4月18日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 結晶成長方法及びその結晶成長方法を用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 分子線エビタキシ法を用い、ZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜、ZnCdSe単結晶薄膜を高い組成再現性および高いキャリア密度再現性および低コストで結晶成長し、これらの材料から構成されるデバイスを再現性よく、低コストで供給する。

【構成】 金属Mg、MgS化合物、MgSe化合物のいずれか一つとZnSe化合物とZnS化合物の3種類を原料として、または金属Mg、MgS化合物、MgSe化合物のいずれか一つとZnSSe混晶の2種類を原料として、またはZnMgSSe混晶のみを原料として用い、各分子線強度および蒸発温度を制御し、100℃から400℃に加熱された基板上にZnSSe単結晶薄膜を成長する。金属Cd、CdSe化合物のいずれか一つとZnSe化合物の2種類を原料として、またはZnCdSe混晶のみを原料として用い、各分子線強度および蒸発温度を制御し、100℃から400℃に加熱された基板上にZnCdSe単結晶薄膜を成長する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択された何れか一つの材料と、ZnSe化合物と、ZnS化合物とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、

該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_xS_zSe_{1-z}$  ( $0 < x < 1$ かつ $0 < z < 1$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項2】 金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択された何れか一つの材料と、ZnSrSe<sub>1-x</sub> ( $0 < x < 1$ ) 混晶とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、

該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_xS_zSe_{1-z}$  ( $0 < x < 1$ かつ $0 < z < 1$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項3】  $Zn_{1-x}Mg_xSr_zSe_{1-x-z}$  ( $0 < x < 1$ かつ $0 < z < 1$ ) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、

該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_xS_zSe_{1-z}$  ( $0 < x < 1$ かつ $0 < z < 1$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項4】  $Zn_{1-x}Mg_xSr_zSe_{1-x-z}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.08$ かつ $0.30 \leq z \leq 0.60$ ) の混晶を前記加熱蒸発源に充填し、 $Zn_{1-x}Mg_xS_zSe_{1-z}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.15$ かつ $0.10 \leq z \leq 0.25$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる請求項3に記載の結晶成長方法。

【請求項5】 ZnSe化合物およびZnS化合物を別々の加熱蒸発源に充填する工程と、

該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $ZnSrSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項6】  $ZnSrSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、

該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $ZnSrSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項7】  $ZnSrSe_{1-x}$  ( $0.08 \leq x \leq 0.40$ ) 混晶を加熱蒸発源に充填し、加熱した基板上に $ZnSrSe_{1-x}$  ( $0.03 \leq x \leq 0.10$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる請求項6に記載の結晶成長方法。

【請求項8】 金属Cd、CdSe化合物からなる群から選択した何れか一つの材料と、ZnSe化合物とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、

該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $0 < x < 1$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる結晶成長方法。

2

【請求項9】  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $0 < x < 1$ ) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、

該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $0 < x < 1$ ) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含する結晶成長方法。

【請求項10】 前記加熱した基板の温度を100℃から400℃の範囲内に設定する請求項1から請求項9の何れかに記載の結晶成長方法。

【請求項11】 請求項1～9に記載の結晶成長方法を用いて単結晶薄膜を形成する工程を包含する半導体装置の製造方法。

【請求項12】 請求項8または9に記載の結晶成長方法を用いて、 $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $0 < x < 1$ ) 単結晶薄膜からなる量子井戸層を形成し、請求項5または6に記載の結晶成長方法を用いて、 $ZnSrSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 単結晶薄膜からなる障壁層を形成し、それによって量子井戸活性層を形成する半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $Zn_{1-x}Mg_xS_zSe_{1-x-z}$  (以下、「ZnMgSSe」と略す) 単結晶薄膜、 $ZnSrSe_{1-x}$  (以下、「ZnSSe」と略す) 単結晶薄膜及び $Zn_{1-x}Cd_xSe$  (以下、「ZnCdSe」と略す) 単結晶薄膜の成長方法、ならびにこの成長方法を用いた半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ZnMgSSe、ZnSSe及びZnCdSeは、青緑色光を放射するII-V族半導体レーザの材料として注目されている。これらの材料からなる単結晶半導体薄膜は、分子線エピタキシー (以下、「MBE」と略す) 法によって形成される。図1は、MBE装置の概略構成を示している。このMBE装置による結晶成長には、金属Zn、金属Cd、金属Mg、金属Se、金属Te、ZnS化合物、ZnCl<sub>2</sub>化合物、N<sub>2</sub>ガスを原料として使用する。

【0003】 ZnMgSSe単結晶薄膜をMBE法で成長する場合、従来技術によれば、金属Zn、金属Mg、金属Se、及びZnS化合物 (あるいはS単体) の4種類の原料を独立した4個の加熱蒸発源に充填した後、各加熱蒸発源から4種類の分子線を基板へ同時に照射する。図示されていないが、MBE装置には、排気装置、基板加熱機構、複数の加熱蒸発源及びプラズマセルが装備してある。このような単結晶薄膜の成長法は、例えば、H.Okuyama et al. Journal of Crystal Growth Vol. 117, pp. 139-143. そして S.Ito et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 32, pp. L1530-L1532, 1993に開示されている。

【0004】 ZnSSe単結晶薄膜をMBE法で成長す

3

る場合は、金属Zn、金属Se、及びZnS化合物の3種類を独立した3個の加熱蒸発源に充填した後、各加熱蒸発源から3種類の分子線を基板へ同時に照射する。このような単結晶薄膜の成長法は、例えば、W.Xie et al. Applied Physics Letters Vol. 60, pp. 1999-2001, 1992に開示されている。

【0005】量子井戸を形成するZnCdSe単結晶薄膜をMBE法で成長する場合は、金属Zn、金属Se、金属Cdの3種類を独立した3個の加熱蒸発源に充填した後、各加熱蒸発源から3種類の分子線を基板へ同時に照射する。このような単結晶薄膜の成長法は、例えば、W.Xie et al. Applied Physics Letters Vol. 60, pp. 463-465, 1992に記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のMBE法は、結晶成長時に使用する蒸発源の個数が多い。これは、結晶性に優れた単結晶薄膜を得るためには、その薄膜の各構成元素の分子線強度を、他の分子線強度とは独立に制御し、最適な強度比を決定する必要があるからである。分子線の分子が基板に付着し結晶成長に寄与する割合は、構成元素毎に異なるため、分子線ごとにその強度を調節する必要がある。例えば、結晶性に優れたGaAs単結晶薄膜をMBE法によって得ようとする場合、As分子線の強度とGa分子線の強度の比(V/III比)は、約10から20の範囲内にあることが好ましいとされている。従来のMBE法によれば、組成やキャリア密度が薄膜の面内で及び/または深さ方向に変化したり、薄膜成長工程毎に変化するという問題がある。このため、組成やキャリア密度が均一な単結晶薄膜を高い再現性で得ることが困難である。これらの問題は、ZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜またはZnCdSe単結晶薄膜を構成要素として含むデバイスを低コストで再現性良く製造することを阻んでいる。

【0007】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、組成やキャリア密度が均一な単結晶薄膜を高い再現性で形成できる結晶成長方法およびその結晶成長方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の結晶成長方法は、金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択された何れか一つの材料と、ZnSe化合物と、ZnS化合物とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_xS_zSe_{1-z}$  (0<Y<1かつ0<Z<1) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】本発明の他の結晶成長方法は、金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択さ

4

れた何れか一つの材料と、 $Zn_{1-x}S_rSe_{1-r}$  (0<X<1) 混晶とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_rS_zSe_{1-z}$  (0<Y<1かつ0<Z<1) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】本発明の他の結晶成長方法は、 $Zn_{1-x}Mg_rS_rSe_{1-r}$  (0<Y<1かつ0<Z<1) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Mg_rS_zSe_{1-z}$  (0<Y<1かつ0<Z<1) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】好ましくは、 $Zn_{1-x}Mg_rS_rSe_{1-r}$  (0.02≤Y≤0.08かつ0.30≤Z≤0.60)の混晶を前記加熱蒸発源に充填し、 $Zn_{1-x}Mg_rS_zSe_{1-z}$  (0.05≤Y≤0.15かつ0.10≤Z≤0.25) 単結晶薄膜を結晶成長させる。

【0012】本発明の他の結晶成長方法は、ZnSe化合物およびZnS化合物を別々の加熱蒸発源に充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}S_rSe_{1-r}$  (0<X<1) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】本発明の他の結晶成長方法は、 $Zn_{1-x}S_rSe_{1-r}$  (0<X<1) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}S_rSe_{1-r}$  (0<X<1) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0014】好ましくは、 $Zn_{1-x}S_rSe_{1-r}$  (0.08≤X≤0.40) 混晶を加熱蒸発源に充填し、加熱した基板上に $Zn_{1-x}S_rSe_{1-r}$  (0.03≤X≤0.10) 単結晶薄膜を結晶成長させる。

【0015】本発明の他の結晶成長方法は、金属Cd、CdSe化合物からなる群から選択した何れか一つの材料と、ZnSe化合物とを別々の加熱蒸発源にそれぞれ充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Cd_rSe_{1-r}$  (0<W<1) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程とを包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0016】 $Zn_{1-x}Cd_rSe_{1-r}$  (0<W<1) 混晶を加熱蒸発源に充填する工程と、該加熱蒸発源の温度及び分子線強度を制御することによって、加熱した基板上に $Zn_{1-x}Cd_rSe_{1-r}$  (0<W<1) 単結晶薄膜を結晶成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0017】好ましくは、前記加熱した基板の温度を100℃から400℃の範囲内に設定する。

【0018】本発明の半導体装置の製造方法は、前記結晶成長方法を用いて単結晶薄膜を形成する工程を包含する。

【0019】本発明の他の半導体装置の製造方法は、前記結晶成長方法を用いて、 $Zn_{1-x}Cd_xSe$  (0<x<1) 単結晶薄膜からなる量子井戸層を形成し、前記結晶成長方法を用いて、 $ZnS_xSe_{1-x}$  (0<x<1) 単結晶薄膜からなる障壁層を形成し、それによって量子井戸活性層を形成する。

【0020】

【作用】MBE法により $ZnMgSSe$ 単結晶薄膜を結晶成長するに際し、本発明では、下記(1)~(3)に示す原料の組み合わせの何れかを採用する。

【0021】(1) 金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択されたいずれか一つ、ZnSe化合物、及びZnS化合物の3種類。

【0022】(2) 金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択されたいずれか一つ、及びZnSSe混晶の2種類。

【0023】(3)  $ZnMgSSe$ 混晶。

【0024】従来のMBE成長法では、4種類(Zn、Se、Mg、ZnSあるいはS)の原料が必要であると考えられていたが、本発明では、1~3種類の原料を使用する。従来、成長させるべき単結晶薄膜に含まれる構成元素の数に近い数の原料を別個の加熱蒸発源に充填し、各原料の分子線強度を個別に調整する必要があると考えられていた。しかし、本発明の結晶成長法によれば、構成元素の化合物を分子線の原料として使用しても、優れた結晶性が得られる。その理由は、 $ZnMgSSe$ や、後述する $ZnSSe$ 及び $ZnCdSe$ は、GaAs等と異なり、II族元素の分子線強度とVI族元素分子線強度との比が大きくは違わなくとも、結晶性に優れた薄膜に成長し得る性質を持っているからである。本発明は、本願発明者によるこのような新しい知見に基づいて完成された。

【0025】本発明によれば、MBE装置の各加熱蒸発源に充填される原料の数が低減される結果、得られた単結晶組薄膜の組成再現性に優れる。すなわち、成長した単結晶薄膜の面内均一性、膜厚方向の均一性、及びロット毎の再現性が優れている。また、原料数が少ないことと、原料の多くにII-VI族化合物を用いていることのために、VI/II比は空間的かつ時間的に1(金属Mgを用いた場合は1よりも小さい値)に固定される。その結果、n型あるいはp型キャリア密度の再現性が向上している。Mgの原料として、金属Mgを用いた場合には金属Mgの酸化が問題となるが、MgS化合物またはMgSe化合物を原料として用いることにより、そのような酸化の問題を低減できる。

【0026】 $ZnSSe$ 単結晶薄膜を結晶成長するに際し、本発明では、下記(1)及び(2)に示す原料の組み合

わせの何れかを採用する。

【0027】(1) ZnSe化合物とZnS化合物の2種類。

【0028】(2)  $ZnSSe$ 混晶のみ

従来は3種類(Zn、Se、ZnS)の原料が必要であると考えられていたが、本発明では、1~2種類の原料を使用する。

【0029】本発明は、原料数が従来よりも少ないため、組成再現性に優れている。原料数が少なく、しかも、原料全てにII-VI族化合物を用いているため、VI/II比は空間的・時間的に1に固定され、n型あるいはp型キャリア密度の再現性が向上する。 $ZnCdSe$ 単結晶薄膜を結晶成長するに際し、本発明では、下記(1)及び(2)に示す原料の組み合わせの何れかを採用する。

【0030】(1) 金属CdあるいはCdSe化合物のいずれか一つ、ZnSe化合物の2種類。

【0031】(2)  $ZnCdSe$ 混晶のみ。

【0032】従来は3種類(Zn、Se、ZnS)の原料が必要であると考えられていたが、本発明では、1~2種類の原料を使用する。本発明は、原料数が従来よりも少ないため、組成再現性に優れている。

【0033】

【実施例】図2は、本発明による半導体薄膜の形成に使用するMBE装置の概略構成を示している。図2のMBE装置では、原料として、ZnSe化合物、CdSe化合物、金属Mg、ZnTe化合物、ZnS化合物、ZnCl<sub>2</sub>化合物、N<sub>2</sub>ガスが使用される。N<sub>2</sub>ガス以外の原料は、MBE装置内に設けた別々の加熱蒸発源1~6に充填される。窒素ガスは、ボンベ81から供給され、p型ドーピング用の活性窒素を生成するために用いられる。活性窒素は、プラズマセル8によって窒素ガスを放電することにより得られる(例えば、K. Ohkawa et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 30, p. L152-L155, 1991.)。MBE装置内には、基板10を所定の温度に加熱し維持するための基板加熱機構9が設けられている。MBE装置の背圧は、真空ポンプによって、 $10^{-8}$ ~ $10^{-10}$ Torr台になるが、p型ドーピングを行なっている時は、窒素ガスを導入しているため、MBE装置内の真空度は、 $1 \times 10^{-5}$ Torrから $1 \times 10^{-8}$ Torrの範囲にある。

【0034】簡単化のためにZnSe単結晶薄膜の成長を例に取り、まず、本発明による結晶成長の基本的なメカニズムを説明する。

【0035】本発明の結晶成長方法では、ZnSe化合物を原料としてZnSe単結晶薄膜を成長する。このため、Znの分子線強度( $J_{Zn}$ ; 1秒間に1cm<sup>2</sup>に飛来するZn原子数)とSeの分子線強度( $J_{Se}$ ; 1秒間に1cm<sup>2</sup>に飛来するSe原子数)の比( $J_{Se}/J_{Zn}$ ; Flux Ratio)は1に固定される。これに対して、金属Zn及び金属Seを別々の加熱蒸発源に充填し、各分子線の強度を

任意に調整できるようにすれば、Znの分子線強度とSeの分子線強度の比 ( $J_{\text{Se}}/J_{\text{Zn}}$ ) は任意の値に設定される。

【0036】図9は、金属Zn及び金属Seを別々の加熱蒸発源に充填した場合において、薄膜の結晶性が、 $J_{\text{Se}}/J_{\text{Zn}}$ 、及び基板温度に対してどのように変化するかを示している。図9のグラフは、K.Menda et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 26, L1326, 1987に報告されている。

【0037】図9において、○印は、Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) パターンが  $(2 \times 2)$  となる条件を表し、●印はRHEEDパターンが  $(1 \times 2)$  となる条件を表している。領域I及びIIIでは、RHEEDパターンはストリーク状となり、領域IIでは、RHEEDパターンは成長初期にストリーク状となるが成長を継続していくとスポッティとなる。スポッティあるいはV字のパターンは、成長中の表面に凹凸があることを意味している。分子線強度比が1で基板温度150℃から320℃の領域では、 $c(2 \times 2)$  のスポッティなRHEEDパターンが得られることを示している。このような領域では、II族安定化面で荒れた表面しか得られない。レーザ構造等のデバイス構造は単結晶で平坦な薄膜を必要とする。また、P型の抵抗率を低くする観点から、基板温度が相対的に低い状態での成長が好ましい (R.Park, Journal of Vacuum Science and Technology A Vol.10, pp.701-704, 1992)。

【0038】以上のことから、領域Iの条件での成長が好ましいことがわかる。領域Iの条件での成長を実現するには、比 ( $J_{\text{Se}}/J_{\text{Zn}}$ ) を1よりも大きく設定し、しかも基板温度を200℃から400℃までの範囲内にする必要がある。図9のグラフに基づけば、ZnSe化合物を原料としてZnSe単結晶薄膜を成長することが好ま\*



ここで  $A = \text{Zn, Cd, Mg, Hg}$  (II族元素)、 $B = \text{S, Se, Te}$  (VI族元素) である。このことは、例えば、T. Yao, Researches of the Electrotechnical Laboratory No. 854, 1985, p.23に報告されている。従って、本発明の結晶成長方法によれば、VI族元素は2原子分子となる。本発明で使用するVI族元素の分子は、従来の分子線の分子と比較して小さい分子であるため、反応性が高まる。そのため、分子線強度比が1でも、図10の如くSe安定化面が観測されたものと考えられる。

【0043】金属Seを原料に用いた場合に、金属Se用の加熱蒸発源の温度を600℃まで上げると、分子線成分は多い順に、 $\text{Se}_3$ 、 $\text{Se}_2$ 、 $\text{Se}_1$ 、 $\text{Se}_0$ 、及び $\text{Se}_4$ となる (例えば H.Cheng et al. Journal of Vacuum Science Technology B Vol. 8, pp. 181-186, 1990)。しかし、ZnSe化合物を原料に用いた場合のように $\text{Se}_2$ が主成分になるまでには至らない。金属Znも金属Seも加熱蒸発源を高温にして

\*しくないと予測される。なぜなら、ZnSe化合物を原料として使用する場合、分子線強度比 $J_{\text{Se}}/J_{\text{Zn}}$ が1に固定されてしまうからである。従来、このような予測のもとで、薄膜の原料を各構成元素毎に別々の加熱蒸発源に充填し、個々の分子線強度を調整し、上記したような範囲に強度比を設定することが行われてきた。しかしながら、本発明者の実験によれば、ZnSe化合物を用いた場合でも、 $(2 \times 1)$  のストリークなRHEEDパターンが観測され、VI族安定化面で平坦な結晶成長が実現することがわかった。図10は、その実験結果の概略を示している。このようにZnSe化合物を用いた場合、分子線強度比 $J_{\text{Se}}/J_{\text{Zn}}$ が1に固定されているにも関わらず、基板温度150℃から100℃で、 $(2 \times 1)$  のストリークなRHEEDパターンが観測された。なお、実験から、本発明の方法の成長温度は、スポッティあるいはV字のパターンが観測されない100℃から400℃の範囲が適していることも判明した。

【0039】なぜ、従来の予測からはずれた実験結果が得られたか、その理由は、次のように考えられる。ただし、本発明による成長メカニズムはまだ解明されたわけではない。

【0040】従来の方法において、通常使用される温度付近である196℃では、金属Seからの分子線成分が、 $\text{Se}_3:\text{Se}_2:\text{Se}_1:\text{Se}_0 = 1:0.66:0.28:0.11$ なる比率で構成されている。このことは、例えば H.Cheng et al. Journal of Vacuum Science Technology B Vol. 8, pp. 181-186, 1990.に報告されている。

【0041】しかし、VI族元素Bを含有する多結晶化合物ABをMBEの原料として用いた場合、この化合物は、下式に示すように昇華し、分子線を形成する。



ZnSeを成長すると、100℃までの成長温度の低温化が可能となるが (例えば M.Ohishi et al. Journal of Crystal Growth Vol. 117, pp. 125-128, 1992.)、化合物を原料とする本発明の方法では50℃程度までの更なる低温化が可能となった。化合物多結晶の使用温度は、金属原料に比べて数百度高く、しかも分子線に含まれるVI族元素は、2原子分子が主成分であることが理由であると考えられる。

【0044】単結晶半導体薄膜の組成やキャリア密度は分子線強度の変動に敏感であるため、複数の蒸発源の一つでも分子線強度が変動すると、その変動に対応して組成が変化してしまう。さらにVI族元素であるS及びSeの分子線強度とII族元素であるZn及びMgの分子線強度の比 (VI/II比) の変動によって、ドナー性あるいはアクセプタ性不純物元素の取り込みは影響を受け、キャリア密度が変化してしまうという問題点がある。このため、蒸発源の数は、少ないほど組成やキャリア密度の

再現性が向上し、歩留まりが改善され、デバイス製造コストが低減できる。

【0045】従来の方法では、多くの加熱蒸発源を要していたため、MBE装置は巨大になり、高コストになるという問題点もあった。加熱蒸発源の数が減らせれば、簡便かつ小型のMBE装置で対応することができ、さらに製造コストを下げる事が可能となる。

【0046】以下、ZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜およびZnCdSe単結晶薄膜の結晶成長法の実施例を詳細に述べる。以下の実施例では、図2のMBE装置を用い、GaAs(100)基板上に各単結晶薄膜を成長させた。結晶成長時の典型的な基板温度は、280℃とした。

【0047】(実施例1) ZnSe化合物、ZnS化合物及び金属Mgを原料として、n型ZnMgSSe単結晶薄膜を成長した。n型ドーパントは、ZnCl<sub>2</sub>原料からの塩素を用いた(例えば K.Okawa et al. Journal of Applied Physics Vol. 62, pp. 3216-3221, 1987.)。

【0048】図3は、こうして得られたn型ZnMgSSe単結晶薄膜から測定されたフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示している。測定は、12Kで行われた。12KでのPL測定では、420nmに強いバンド端発光が観測された。発光の起源は、中性塩素ドナーに束縛された励起子発光(I<sub>2</sub>)と考えられる。図3に示されるZnMgSSe薄膜のバンドギャップエネルギーは、12Kでは2.95eVであり、室温では約2.85eVである。なお、本願明細書では、ZnMgSSe混晶のバンドギャップエネルギーを、バンド端発光の光子エネルギーで定義するものとする。

【0049】Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>薄膜の格子定数は、GaAsの格子定数に一致しており、奥山らのグラフ(H.Okuyama et al. Journal of Crystal Growth Vol. 117, pp. 139-143, (1992)中の図1及び図3)から求められた組成は、Y=0.07およびZ=0.18である。この組成のZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>薄膜を成長温度280℃で得るため、分子線強度を、P(ZnSe)=1.75×10<sup>-6</sup>Torr、P(ZnS)=9.0×10<sup>-7</sup>Torr、P(Mg)=2.5×10<sup>-8</sup>Torrとした。この分子線強度は、フラックス・ゲージで測定された値である。ZnMgSSe薄膜の成長の間、各分子線強度が一定になるように蒸発源の温度を制御した。本実施例の条件では、ZnMgSSe薄膜の成長速度は、0.63μm/hであった。

【0050】成長中のRHEEDパターンは、(2x1)とc(2x2)とが混在しており、成長初期より厚み1μm成長の最後まできれいなストリークを呈していた。ストリークなRHEEDは表面の平坦性を示すものであり、薄膜が鏡面を呈していたことを裏付けるものである。単結晶のZnMgSSe薄膜は成長温度が100℃から400

℃の範囲で可能であった。また低い基板では高い基板温度の場合に比べて成長速度を下げる必要があった。

【0051】(実施例2) 本実施例では、ZnSe化合物、ZnS化合物およびMgS化合物を原料として、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>単結晶薄膜を成長した。

【0052】得られたZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>単結晶薄膜の格子定数は、GaAsに対して0.12%大きい。結晶性は二結晶X線回折法における半値全幅(FWHM)は64秒と良好なものであった。単結晶薄膜のバンドギャップは、12Kで2.98eVであった。その組成は、Y=0.10およびZ=0.20であった。成長温度280℃でこの組成を得るための分子線強度は、P(ZnSe)=1.25×10<sup>-6</sup>Torr、P(ZnS)=9.4×10<sup>-7</sup>Torr、P(MgS)=2.8×10<sup>-8</sup>Torrであり、成長速度は0.40μm/hであった。

【0053】成長中のRHEEDパターンは、(2x1)とc(2x2)とが混在したきれいなストリークパターンであった。薄膜表面は、鏡面を呈していた。また、上記分子線強度を得るためのMgS原料の使用温度(1240℃)は、金属Mgの使用温度(250℃)に比べて約1000℃高温である。このため、加熱蒸発源の温度を変えると、分子線強度もすばやく追従して変化する。ゆえにZnS及びMgSの分子線強度を共に変化させることにより、GaAsに格子整合させつつバンドギャップを徐々に変化させたGrin構造を実現することが可能となる。

【0054】酸化されやすい金属Mgを使用する場合、真空中でも残留した水分等で金属Mgの表面酸化が起き、分子線が得られ難くなるなどの問題が生じ得る。しかし、本実施例の場合、金属Mgの代わりにMgS化合物を用いるため、そのような問題がない。

【0055】(実施例3) 本実施例では、ZnSe化合物、ZnS化合物及びMgSe化合物を原料として、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>単結晶薄膜を成長した。

【0056】得られたZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>単結晶薄膜の格子定数は、GaAsの格子定数に一致し、結晶性も良好なものであった。バンドギャップエネルギーは、12Kで2.96eVであった。薄膜の組成は、Y=0.08およびZ=0.19であった。この組成を成長温度280℃で得るための分子線強度は、P(ZnSe)=1.55×10<sup>-6</sup>Torr、P(ZnS)=9.0×10<sup>-7</sup>Torr、P(MgSe)=2.5×10<sup>-8</sup>Torrであり、成長速度は0.50μm/hであった。

【0057】成長中のRHEEDパターンは、(2x1)とc(2x2)とが混在したきれいなストリークパターンであった。薄膜表面は、鏡面を呈していた。

【0058】MgSe原料の使用温度(1100℃)は、金属Mgの使用温度(250℃)に比べて約850℃高温であるため、加熱蒸発源の温度を変えると、分子線強度もすばやく追従して変化する。ゆえにZnSとM

gSeの分子線強度を共に変化させることにより、GaAsに格子整合させつつ、バンドギャップエネルギーが徐々に変化するGrin構造の作製が可能となる。

【0059】金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物からなる群から選択されたいずれか一つの源流のMgに関する分子線強度を強くすることにより、 $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$ 単結晶薄膜中の組成Yを大きくすることができた。加えて、ZnSの分子線強度を強くすることにより、組成Zを大きくすることができた。ゆえに、MgとSの組成を、 $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ の範囲で変化させることができた。

【0060】また、ZnS化合物、金属Mg、MgS化合物及びMgSe化合物の各原料を入れたそれぞれの加熱蒸発源の温度を固定することによって、各分子線強度を一定にすることができた。しかし、ZnSeを入れた加熱蒸発源の温度は一定温度では分子線強度が一定にならなかったため、 $0.01^\circ\text{C}/\text{分}$ の勾配で加熱蒸発源の温度を上昇させることによって分子線強度を一定に保った。

【0061】(実施例4) 本実施例では、金属Mgおよび $Zn_{0.5}Si_2Se_{3.5}$  ( $X=0.50$ ) 混晶を原料として、 $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$ 単結晶薄膜を成長した。

【0062】格子定数はGaAsに一致し、結晶性も良好なものであった。そしてバンドギャップは $1.2\text{K}$ で $2.94\text{eV}$ であった。その組成は $Y=0.065$ および $Z=0.17$ である。成長温度 $280^\circ\text{C}$ でこの組成を得るための分子線強度は $P(ZnSSe) = 2.50 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、 $P(Mg) = 2.3 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ であり、成長速度は $0.55 \mu\text{m/h}$ であった。成長中のRHEEDパターンは $(2 \times 1)$ と $c(2 \times 2)$ の混在できれいなストリークであった。薄膜表面は鏡面を呈していた。得られる $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$ 単結晶薄膜の組成Yは、成長温度および分子線強度比 $P(Mg) / (P(ZnSSe) + P(Mg))$ に依存する。そのため一概に規定し難いが、組成Yを大きくするためには高い成長温度あるいは大きな前記分子線強度比を採用することによって可能となる。組成Yを小さくするためには成長温度を低く設定するかあるいは前記分子線強度比を小さくすれば良い。さらに得られる $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$ 単結晶薄膜の組成Zは、成長温度および $Zn_{1-x}Si_2Se_{4-x}$ 混晶原料の組成X'に依存する。そのため一概に規定し難いが、組成Zを大きくするためには低い成長温度あるいは組成X'が大きな混晶原料を使用することによって可能となる。組成Zを小さくするためには成長温度を高く設定するかあるいは原料組成X'を小さくすれば良い。このように成長温度および分子線強度比および混晶原料の組成X'を変化させることにより、得られる $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$ 単結晶薄膜の組成Y、Zは $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ の範囲を制御することが可能である。

【0063】また前記実施例の金属Mg原料をMgS化

合物あるいはMgSe化合物に置き換え、 $Zn_{1-x}Si_2Se_{4-x}$  ( $0 < X' < 1$ ) 混晶原料と組み合わせることによって $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$ 単結晶薄膜の成長が可能である。組成Y、Zは成長温度および分子線強度比および混晶原料の組成X'を変化させることにより $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ の範囲で制御することが可能である。

【0064】(実施例5) 本実施例では、 $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$  ( $0 < Y' < 1$ かつ $0 < Z' < 1$ ) 混晶を原料として、 $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$  ( $0 < Y < 1$ かつ $0 < Z < 1$ ) 単結晶薄膜を作製することができる。

【0065】組成Y、Zは基板温度に依存するため一概に規定し難いが、 $Y > Y'$  および $Z < Z'$  なる関係となる。基板温度 $100^\circ\text{C}$ から $400^\circ\text{C}$ の範囲ではMgの付着係数はZnに比べて高いことおよびSの付着係数はSeに比べて小さいためである。 $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$  ( $0.02 \leq Y' \leq 0.08$ かつ $0.30 \leq Z' \leq 0.60$ ) 混晶を原料として用い、かつ $200^\circ\text{C}$ から $350^\circ\text{C}$ に加熱された基板上に成長した。 $Zn_{1-x}Mg_xSi_2Se_{4-x}$ 単結晶薄膜の組成は基板温度に依存するため一概に規定し難いが、 $0.05 \leq Y \leq 0.15$ かつ $0.10 \leq Z \leq 0.25$ の範囲になる。この組成のZnMgSSe薄膜は $77\text{K}$ でのバンドギャップが $2.85\text{eV}$ から $3.10\text{eV}$ の範囲にあり、不純物添加によって低抵抗化が可能である。さらに得られた膜の格子定数はGaAsやZnSeに近く結晶性も優れたものとなる。ゆえにこの組成のZnMgSSe薄膜は、デバイス構成材料として極めて重要である。そして本発明ではZnMgSSe混晶薄膜を一つの原料で作製できるため、極めて再現性が高くまた簡便な方法である。

【0066】(実施例6) 本実施例では、ZnSe化合物およびZnS化合物を用いて無添加ZnSSe単結晶薄膜を成長した。図4は、無添加ZnSSe単結晶薄膜から測定されたフォトルミネッセンス(PL)スペクトルである。 $1.2\text{K}$ でのPL測定では、 $436.5\text{nm}$ に自由励起子発光( $E_f$ ) および $437.3\text{nm}$ に $I_2$ 発光が観測される。 $E_f$ 発光が支配的であることは、得られたZnSSe薄膜、ならびに原料であるZnSe化合物およびZnS化合物が高純度であることを意味している。

【0067】得られた $Zn_{1-x}Si_2Se_{4-x}$ 薄膜の組成は、 $X=0.065$ であり、この組成を得るための一つの成長条件は、基板温度 $280^\circ\text{C}$ で分子線強度が $P(ZnSe) = 1.75 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ かつ $P(ZnS) = 3.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ である。組成Xは、基板温度および分子線強度比 $P(ZnS) / (P(ZnSe) + P(ZnS))$ に依存する。基板温度が高くなると組成Xは小さくなる。また前記分子線強度比が大きくなると組成Xは大きくなる。すなわち $280^\circ\text{C}$ よりも低い成長温度では、前記分子線強度例の $P(ZnS)$ をより小さくする必要がある。塩素または窒素を成長中のZnSSeにドーピングすることによって、n型またはp型伝導を制御

することができる。

【0068】(実施例7) 本実施例では、 $Zn_{1-x}Se_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 混晶を原料として用いて、 $Zn_{1-x}Se_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 単結晶薄膜を成長した。

【0069】組成 $x$ は基板温度に依存するため一概に規定し難いが、 $x < x'$ なる関係となる。基板温度100℃から400℃の範囲では $S$ の付着係数は $Se$ に比べて小さいためである。

【0070】(実施例8) 本実施例では、 $Zn_{1-x}Se_{1-x}$  ( $0.08 \leq x \leq 0.40$ ) 混晶を原料として用い、かつ分子線強度 $P(ZnSSe) = 2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ で200℃から350℃に加熱された基板上に $Zn_{1-x}Se_{1-x}$ 単結晶薄膜を成長した。得られた $Zn_{1-x}Se_{1-x}$ 単結晶薄膜の組成は、基板温度に依存するため一概に規定し難いが、本実施例では、 $0.03 \leq x \leq 0.10$ の範囲になった。この組成を有する $ZnSSe$ 薄膜の格子定数は、 $GaAs$ の格子定数に近く、優れた結晶性を有するため、デバイス構成材料として極めて重要である。本実施例によれば、 $ZnSSe$ 混晶薄膜を一つの原\*

$$E_g(W) / [\text{eV}] = 2.635 - 1.235W + 0.30W^2$$

$$- (1.07 + W) (0.04 + W) / (7.22 - W) / (14.89 + W) \quad (2)$$

$E_g$ の値は、レーザ発振波長のエネルギーに等しくしている。式(2)では、 $ZnCdSe$ 薄膜の厚さは5nm以上と仮定し、量子効果によるレーザ発振のブルーシフトを考慮していない。組成 $W$ は、図5の如く、 $Cd$ 関連分子線と $ZnSe$ 化合物の分子線との強度比に依存する。本実施例では、 $ZnSe$ の分子線強度を $P(ZnSe) = 1.75 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ に、基板温度を280℃に、それぞれ固定して成長を行った。

【0075】金属 $Cd$ と $ZnSe$ 化合物とを用いた場合、分子線強度比が $P(Cd) / (P(Cd) + P(ZnSe)) \leq 0.2$ の領域で、組成 $W$ は直線的に変化する。しかし、分子線強度比が0.2以上の領域では、II族サイトに位置しようとする競合が $Cd$ と $Zn$ との間で起こるため、組成 $W$ は飽和傾向を示す。従って、 $W = 0.2$ 付近の組成を有する $ZnCdSe$ 薄膜を得る場合、本実施例の方法によれば、各加熱蒸発源の分子線強度が変動しても組成再現性良い $ZnCdSe$ 薄膜が得られる。

【0076】 $CdSe$ 化合物と $ZnSe$ 化合物とを用いた場合、任意の分子線強度比 $P(CdSe) / (P(CdSe) + P(ZnSe))$ において、組成 $W$ は直線的に変化する。 $CdSe$ 原料によって $Se$ が十分に供給されているため、 $Cd$ と $Zn$ 間との間で競合が起こらず、組成 $W$ は飽和傾向を示さない。本実施例の方法を用いると、前記分子線強度比で $ZnCdSe$ 薄膜の組成 $W$ を自由に制御することができる。また $CdSe$ 化合物からの分子線強度は、図6の如くセルシャッターの開閉で起こるバーストが安定強度に対して1%程度と小さくしかも1分以内に安定化する。そのため同一組成の $ZnCdSe$ 薄膜を活性層に複数導入する多重量子井戸(MQW)構

\*料から作製できるため、極めて再現性が高くまた簡便である。

【0071】(実施例9) 本実施例では、 $ZnMgSSe$ クラッド層(厚さ:1μm)、 $ZnSSe$ 光ガイド層(厚さ:0.1μm)、 $ZnCdSe$ 活性層(厚さ:約20nm以下)、 $ZnSSe$ 光ガイド層(厚さ:0.1μm)、及び $ZnMgSSe$ クラッド層(厚さ:1μm)を連続的に成長させ、レーザ構造を形成した。

【0072】得られた $ZnSSe$ 薄膜及び $ZnMgSSe$ 薄膜は $GaAs$ 基板に格子整合しているが、 $ZnCdSe$ 活性層は、 $GaAs$ よりも格子定数が大きく、 $GaAs$ 基板に格子整合していない。欠陥が $ZnCdSe$ 薄膜に導入されない程度に、 $ZnCdSe$ 薄膜の厚みを薄く設定している。欠陥が入らない $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 薄膜の厚みは、組成 $W$ に依存し一概に規定し難いが、およそ20nm以下である。

【0073】組成 $W$ と $ZnCdSe$ 薄膜の室温バンドギャップ( $E_g$ )は、下式で規定される。

$$【0074】$$

造を作製することに対応している。

【0077】さらに、 $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $0 < x < 1$ ) 混晶を原料として用いた場合、基板温度100℃から400℃の範囲で $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $0 < x < 1$ ) 単結晶薄膜を作できた。組成 $W$ は組成 $W'$ の値にほぼ等しい値を示した。

【0078】図7は、金属 $Zn$ 、金属 $Se$ および $ZnS$ 化合物を原料にして作製した $n$ 型 $Zn_{1-x}Se_{1-x}$  ( $0.05 < x < 0.08$ ) 単結晶薄膜と、金属 $Zn$ 、金属 $Se$ 、金属 $Mg$ および $ZnS$ 化合物を原料にして作製した $n$ 型 $Zn_{1-x}Mg_xSe_{1-x}$  ( $0.05 < x < 0.08$ かつ $0.13 < x < 0.20$ ) 単結晶薄膜におけるキャリア密度のドーピング条件依存性を示している。ここで、ドーピング条件とは、 $ZnCl_2$ が充填された蒸発源の温度( $T_{cl}$ )を意味している。

【0079】一方、図8は、 $ZnSe$ 化合物および $ZnS$ 化合物を原料にして作製した $n$ 型 $Zn_{1-x}Se_{1-x}$  ( $0.05 < x < 0.08$ ) 単結晶薄膜と、 $ZnSe$ 結晶、金属 $Mg$ および $ZnS$ 結晶を原料にして作製した $n$ 型 $Zn_{1-x}Mg_xSe_{1-x}$  ( $0.05 < x < 0.08$ かつ $0.15 < x < 0.18$ ) 単結晶薄膜におけるキャリア密度のドーピング条件依存性を示している。

【0080】図7の薄膜に比べ、図8の薄膜のキャリア密度のパラツキは小さく、再現性が高いことが判る。

【0081】また、図7の薄膜の場合、格子不整が-0.2%から+0.2%の範囲にあったが、図8の薄膜の場合、格子不整は-0.12%から+0.12%の範囲にあった。格子定数のパラツキが小さいことは、組成のパラツキが小さいことを示している。本発明の結晶成長方法



によれば、組成のパラツキを小さくできるため、格子定数やキャリア密度の再現性が極めて高いことが判明した。ただし、分子線強度の変動による組成のズレの幅は、MBE装置によって異なる。そのため一概にその改善の程度は特定できないが、同一装置であれば本発明の結晶成長方法を用いることによって、従来の方法よりも再現性が向上することが期待できる。

【0082】本実施例では、Clをドーピングしたn型半導体のみついて述べたが、Ga、In、Al、Br、I等の他のドナー性不純物についてもキャリア密度の再現性が向上することは明らかである。またN、As、Pによるアクセプタ性不純物添加によるp型半導体においてもキャリア密度の再現性が向上することは明らかである。

【0083】(実施例10)次に、図11を参照しながら、本発明による結晶成長方法を用いて半導体レーザを製造する方法を説明する。図11は、半導体レーザ素子のクラッド層および光ガイド層および活性層にそれぞれZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜、ZnCdSe単結晶薄膜を利用している。

【0084】本実施例では、図2に示すMBE装置に類似するMBE装置を使用した。従来の方法によれば、使用する原料は、金属Zn、金属Se、金属Cd、金属Mg、金属Te、ZnS結晶、窒素ガス、塩化亜鉛( $ZnCl_2$ )であった(例えば S. Itoh et al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 32, pp. L1530-L1532, 1993.)。このように、従来方法では、8種類の原料が必要である。しかし、本実施例の方法によれば、図2から明らかなように、7種類の原料で済む。n型およびp型のキャリア密度は、それぞれ  $ZnCl_2$  によるClドーピングそして窒素プラズマによるNドーピングにより制御している。

【0085】まず、n型GaAs基板11上に、n型GaAs:Siバッファ層(膜厚 $0.45\mu m$ 、 $N_d-N_a=2 \times 10^{18} cm^{-3}$ )12、n型ZnSe:Clコンタクト層(膜厚 $30nm$ 、 $N_d-N_a=6 \times 10^{17} cm^{-3}$ )13、n型ZnMgSSe:Clクラッド層(膜厚 $0.8\mu m$ 、 $N_d-N_a=4 \times 10^{17} cm^{-3}$ )14、n型ZnSSe:Cl光ガイド層(膜厚 $85nm$ 、 $N_d-N_a=1 \times 10^{17} cm^{-3}$ )15、量子井戸活性層( $Zn_{0.65}Cd_{0.35}Se$ 量子井戸層(井戸幅 $2.4nm$ 、4層)、ZnSSe障壁層(幅 $3.4nm$ 、3層))16、p型ZnSSe:N光ガイド層(膜厚 $85nm$ 、 $N_d-N_a=1 \times 10^{17} cm^{-3}$ )17、p型ZnMgSSe:Nクラッド層(膜厚 $0.8\mu m$ 、 $N_d-N_a=3 \times 10^{17} cm^{-3}$ )18、p型ZnSe:Nコンタクト層(膜厚 $40nm$ 、 $N_d-N_a=7 \times 10^{17} cm^{-3}$ )19、p型ZnSe:N/ZnTe:N超格子コンタクト層(各膜厚 $2nm$ 、20周期、 $N_d-N_a=1 \times 10^{18} cm^{-3}$ )20、p型ZnTe:Nコンタクト層(膜厚 $37nm$ 、 $N_d-N_a=2 \times 10^{18} cm^{-3}$ )21を順次エピタキシャル成長する。好ましくは、これらのエピタキシャル成長

は、GaAsバッフィ層を成長するためのMBE装置と、II-VI族半導体層を成長させるMBE装置とが真空チューブで連結されたシステム内で連続して実行される。

【0086】本実施例では、各半導体層の原料として次のような原料を用いた。すなわち、ZnSe層の原料は、ZnSe多結晶化合物である。ZnMgSSe層の原料は、ZnSe多結晶化合物、ZnS多結晶化合物及び金属Mgである。ZnSSe層の原料は、ZnSe多結晶化合物及びZnS多結晶化合物である。ZnCdSe層の原料は、ZnSe多結晶化合物及びCdSe多結晶化合物である。

【0087】こうして形成したZnMgSSe薄膜およびZnSSe薄膜は、GaAs基板1に格子整合している。ZnMgSSe薄膜のバンドギャップは室温で $2.83eV$ である。

【0088】次に、ホトリソグラフィ技術により、p型コンタクト層19~21をストライプ状にエッチングする。エッチングにより形成した凹部を絶縁体で埋めた後、Au電極22を蒸着する。基板21の裏面には、In電極23を形成する。こうして、電極ストライプ型の半導体レーザが得られる。半導体レーザの共振器は、へき開によって形成される。

【0089】図11に示される半導体レーザのAu電極22とIn電極23との間に約 $1.3V$ の電圧をパルス状に印加すると、約 $88mA$ の電流が流れ、波長約 $518nm$ のレーザ光を得ることができた。測定温度は室温である。光出力は図12の如く片端面で $100mW$ を越えた。レーザ発振にはZnMgSSeクラッド層およびZnSSe光ガイド層およびZnCdSe活性層の結晶性が十分であることが要求されるが、本発明の方法においてその結晶性が得られていることが判る。また同様の構造をいくつか作製したが、しきい電流はほぼ同一の値を示し再現性が高いことを確認している。なお、活性層のCd組成は、 $W=0.35$ であり、式(2)より期待される波長 $555nm$ よりも短波長の $518nm$ でレーザ発振している。その理由は、井戸層の厚さが $2.4nm$ と非常に薄く、量子効果によるブルーシフトが生じたためである。

【0090】本実施例では、主原料としてZnSe化合物、ZnTe化合物、ZnS化合物、CdSe化合物、金属Mgを用いたが、本発明はこれらの原料に限定されない。すなわちZnMgSSe単結晶薄膜は、MgS化合物あるいはMgSe化合物のいずれか一つとZnSe化合物とZnS化合物の3種類を原料として、または金属MgあるいはMgS化合物あるいはMgSe化合物のいずれか一つとZnSSe混晶の2種類を原料として、またはZnMgSSe混晶のみを原料として用いても再現性良く成長することができる。ZnSSe単結晶薄膜は、ZnSSe化合物を原料として用いても再現性良く

成長することができる。ZnCdSe単結晶薄膜は、金属CdおよびZnSe化合物を原料として、あるいはZnCdSe化合物のみを原料として用いても再現性良く成長することができる。

#### 【0091】

【発明の効果】以上のように、本発明はZnMgSSe単結晶薄膜、ZnSSe単結晶薄膜、ZnCdSe単結晶薄膜を高い組成再現性および高いキャリア密度再現性および低コストで結晶成長を実現することを可能とするものであり、これらの材料から構成されるデバイスを再現性良く、低コストに供給するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来のMBE装置の構造断面図模式図。

【図2】本発明で使用するMBE装置の構造断面図模式図。

【図3】12KにおけるClドープZnMgSSe薄膜のPLスペクトルを示すグラフ。

【図4】12Kにおける無添加ZnSSe薄膜のPLスペクトルを示すグラフ。

【図5】 $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 薄膜の組成 $x$ と分子線強度比  $(P(Cd)/(P(Cd)+P(ZnSe)))$ 、 $(P(CdSe)/(P(CdSe)+P(ZnSe)))$  の関係を示すグラフ。

【図6】シャッター開閉によるCdSe分子線強度の変化を示す図。

【図7】従来方法により作製したn型ZnSSe薄膜（白丸）およびn型ZnMgSSe薄膜（黒丸）のキャリア密度のドーピング条件依存性を示すグラフ。

【図8】本発明の方法により作製したn型ZnSSe薄

膜（白丸）およびn型ZnMgSSe薄膜（黒丸）のキャリア密度のドーピング条件依存性を示すグラフ。

【図9】従来の方法で成長中のZnSe薄膜表面から得られたRHEEDパターンの分子線強度比  $(J_{110}/J_{111})$  と基板温度とに対する依存性を示すグラフ。

【図10】本発明の方法で成長中のZnSe薄膜表面から得られたRHEEDパターンの基板温度依存性を示す図。

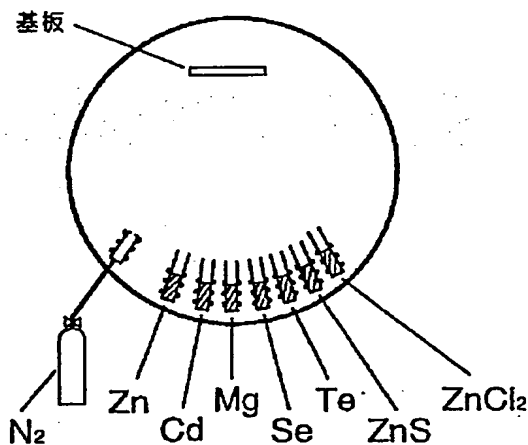
【図11】本発明の方法を用いて製造した半導体レーザの構造断面図。

【図12】図11の半導体レーザの光出力-電流特性を示すグラフ。

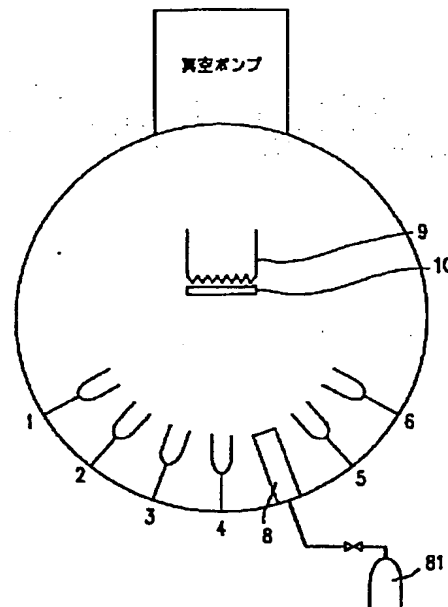
#### 【符号の説明】

- 1～6 加熱蒸発源
- 8 プラズマセル
- 9 基板加熱機構
- 10 基板
- 11 n型GaAs基板
- 12 n型GaAs:Siバッファ層
- 13 n型ZnSe:Clコンタクト層
- 14 n型ZnMgSSe:Clクラッド層
- 15 n型ZnSSe:Cl光ガイド層
- 16 量子井戸活性層
- 17 p型ZnSSe:N光ガイド層
- 18 p型ZnMgSSe:Nクラッド層
- 19 p型ZnSe:Nコンタクト層
- 20 p型ZnSe:N/ZnTe:N超格子コンタクト層
- 21 p型ZnTe:Nコンタクト層
- 81 窒素ガスボンベ

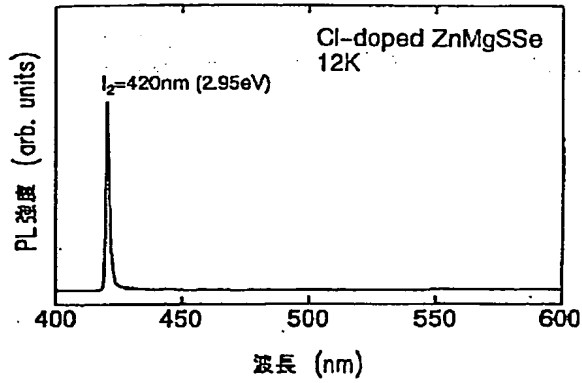
【図1】



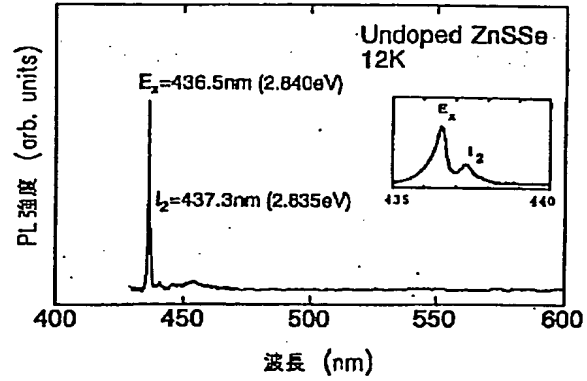
【図2】



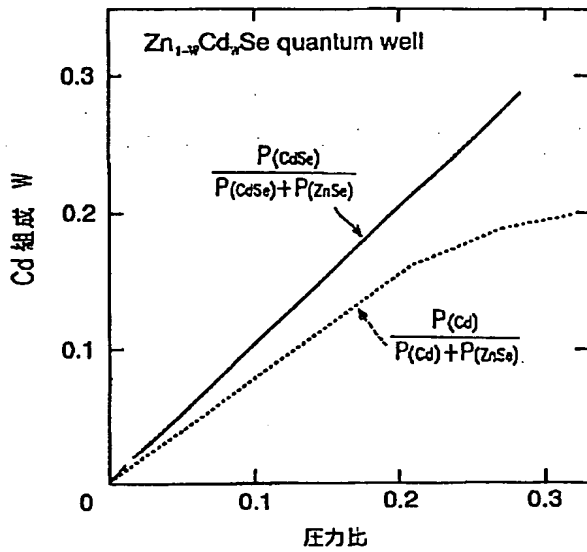
【図3】



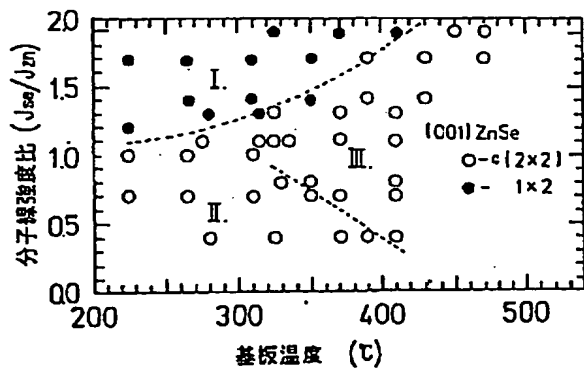
【図4】



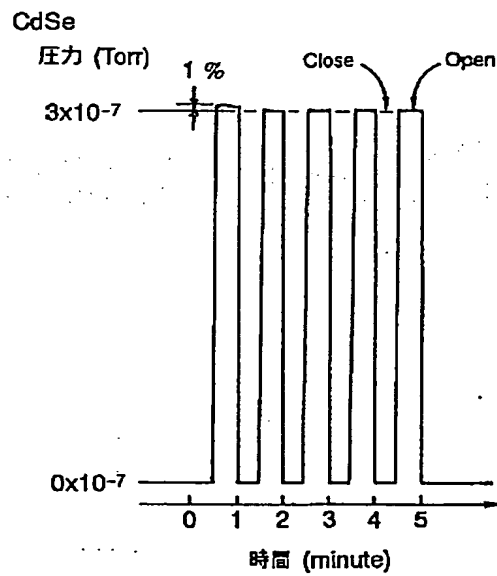
【図5】



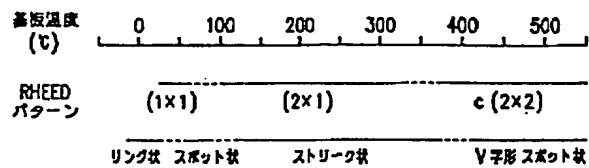
【図9】



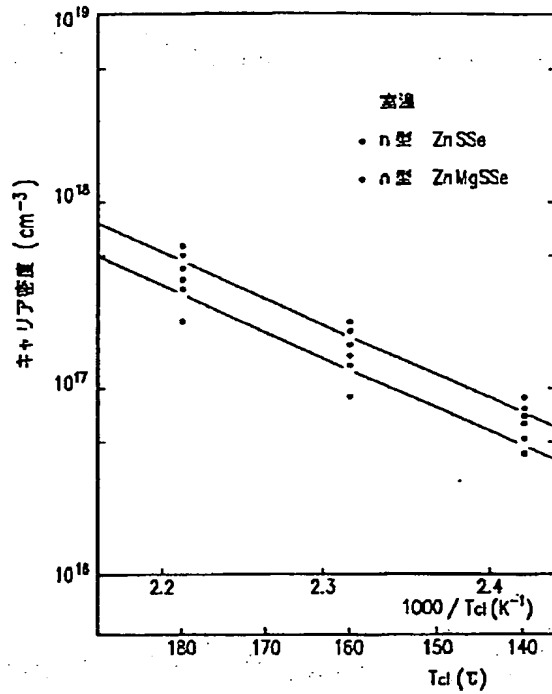
【図6】



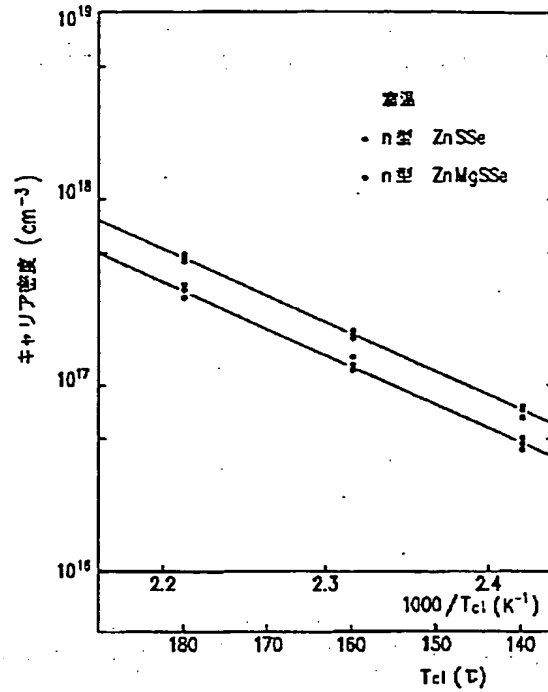
【図10】



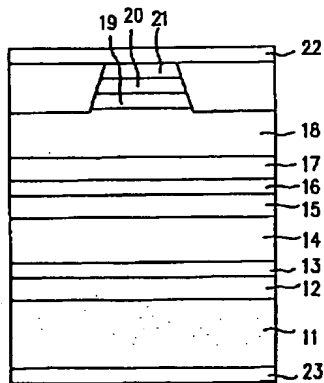
【図 7】



【図 8】



【図 1 1】



【図 1 2】

